

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-335703  
(43)Date of publication of application : 04.12.2001

---

(51)Int.CI. C08L101/00  
C08F290/14  
C08G 79/02  
C08J 5/00  
C08L 55/00  
C08L 85/02

---

(21)Application number : 2000-358220 (71)Applicant : OTSUKA CHEM CO LTD  
(22)Date of filing : 24.11.2000 (72)Inventor : TANIGUCHI MASATOSHI  
TADA YUJI  
NISHIOKA YOICHI  
NAKANO SHINJI

---

(30)Priority  
Priority number : 2000078684 Priority date : 21.03.2000 Priority country : JP

---

**(54) FLAME RETARDANT, FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION, MOLDED ARTICLE AND ELECTRONIC PART**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a flame retardant resin composition which has excellent heat resistance and which resists to juicing and mold deposit during molding.

**SOLUTION:** The flame retardant resin composition comprises at least one selected from polymers containing as a polymer unit, 3-10,000 phosphazene compounds having at least one of an acryloyloxy group-substituted phenyl group, an acryloyloxyalkyl group-substituted phenyl group, a methacryloyloxy group-substituted phenyl group or a methacryloyloxyalkyl group-substituted phenyl group in the molecule blended with a resin.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 28.11.2000  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 3637277  
[Date of registration] 14.01.2005  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-335703

(P2001-335703A)

(43)公開日 平成13年12月4日 (2001.12.4)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 08 L 101/00		C 08 L 101/00	4 F 0 7 1
C 08 F 290/14		C 08 F 290/14	4 J 0 0 2
C 08 G 79/02		C 08 G 79/02	4 J 0 2 7
C 08 J 5/00	CEZ	C 08 J 5/00	4 J 0 3 0
C 08 L 55/00		C 08 L 55/00	

審査請求 有 請求項の数14 OL (全 20 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-358220(P2000-358220)	(71)出願人 000206901 大塚化学株式会社 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号
(22)出願日	平成12年11月24日 (2000.11.24)	(72)発明者 谷口 正俊 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 大塚化学株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2000-78684(P2000-78684)	(72)発明者 多田 祐二 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化 学株式会社徳島研究所内
(32)優先日	平成12年3月21日 (2000.3.21)	(74)代理人 100074332 弁理士 藤本 昇 (外1名)
(33)優先権主張国	日本 (JP)	

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃剤、及び難燃性樹脂組成物、及び成形物、及び電子部品

(57)【要約】

【課題】 本発明は、耐熱性に優れ、成形時にジューシングやモールドデポジットを生じにくい難燃性樹脂組成物を提供することを課題とする。

【解決手段】 樹脂に、分子中に少なくとも1個のアクリロイルオキシ基置換フェニル基、アクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基又はメタクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基を有する繰り返し数3~10000のホスフアゼン化合物を重合単位として含む重合体のうちから選ばれる少なくとも1種を、配合してなる難燃性樹脂組成物を解決手段とする。

## 【特許請求の範囲】

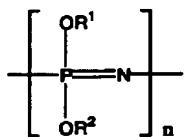
【請求項1】 分子中に、ビニル基、アリル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基から選ばれる重合性官能基を少なくとも1個有するホスファゼン化合物のうち、少なくとも1種を構成単位として成る重合体からなることを特徴とする難燃剤。

【請求項2】 分子中に少なくとも1個のアクリロイルオキシ基置換フェニル基、アクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基、メタクリロイルオキシ基置換フェニル基又はメタクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基を有する繰り返し数3～15のホスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種を構成単位として成る重合体からなることを特徴とする難燃剤。

【請求項3】 樹脂に、重合性官能基を有するホスファゼン化合物を構成単位として成る重合体のうちから選ばれる少なくとも1種を、配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

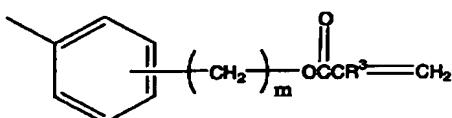
【請求項4】 前記構成単位が、分子中に少なくとも1個のアクリロイルオキシ基置換フェニル基、アクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基、メタクリロイルオキシ基置換フェニル基又はメタクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基を有する繰り返し数3～10000のホスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種である請求項3記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 前記構成単位が、樹脂に、一般式(1)  
【化1】



〔式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一又は異なって、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数6～14のヒドロキシアリール基、炭素数7～18のアルキルアリール基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数8～18のアルケニルアリール基、シアノ基又は一般式(2)〕

【化2】



〔式中R<sup>3</sup>は水素原子又はメチル基を示す。mは0～6の数を示す。〕で表されるアクリロイルオキシ基置換フェニル基、アクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基、メタクリロイルオキシ基置換フェニル基又はメタクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基を示す。但し、n個のR<sup>1</sup>及びn個のR<sup>2</sup>のうち少なくとも一つは一

般式(2)で表される置換フェニル基を示すものとする。nは3～10000の数を表し、両末端は環構造を形成することにより互いに結合しているか、または線状構造を取ってそれぞれ異なる末端を有している。ここで、線状構造の末端基として、リン原子側は基-N=P(OR<sup>1</sup>)<sub>3</sub>、基-N=P(OR<sup>2</sup>)<sub>3</sub>、基-N=P(=O)OR<sup>1</sup>又は基-N=P(=O)OR<sup>2</sup>を示し、窒素原子側は基-P(OR<sup>1</sup>)<sub>4</sub>、基-P(OR<sup>2</sup>)<sub>4</sub>、基-P(=O)(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>又は基-P(=O)(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>を示す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は前記と同じ。〕で表される置換フェニル基を有する環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種である請求項4記載の難燃性樹脂組成物。

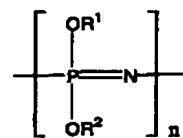
【請求項6】 樹脂に、ビニル基、アリル基、アクリロイルオキシ基、メタクロイルオキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基から選ばれる重合性官能基を有するホスファゼン化合物を構成単位として成る重合体のうちから選ばれる少なくとも1種を、配合してなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項7】 前記構成単位が、分子中に、ビニル基置換フェニル基、アリル基置換フェニル基、アクリロイルオキシ基置換フェニル基、アクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基、メタクリロイルオキシ基置換フェニル基、メタクリロイルアルキル基置換フェニル基、アクリロイル基置換フェニル基、アクリロイルアルキル基置換フェニル基、メタクリロイルアルキル基置換フェニル基のうち少なくとも1個有するホスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種である請求項6記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項8】 前記構成単位が、樹脂に、一般式

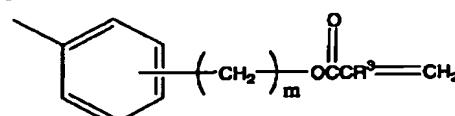
(1)

【化3】



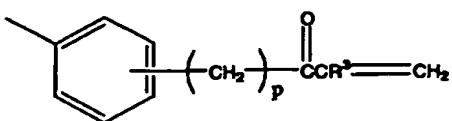
〔式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一又は異なって、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数6～14のヒドロキシアリール基、炭素数7～18のアルキルアリール基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数8～18のアルケニルアリール基、シアノ基又は一般式(2)〕

【化4】



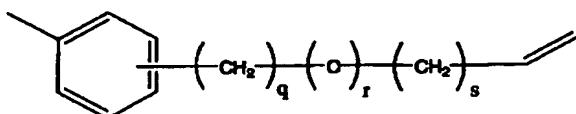
〔式中R<sup>3</sup>は水素原子又はメチル基を示す。mは0～6の数を示す。〕で表される基、又は一般式(3)

【化5】



[式中R<sup>3</sup>は上記に同じ。pは0~6の数を示す。]で表される基、又は一般式(4)

【化6】



[q, sは0~6の数、rは0又は1の数を示す。]で表される末端にビニル基を有する置換基で置換されたフェニル基を示す。但し、n個のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>のうち、少なくとも一つは一般式(2)、一般式(3)又は一般式(4)で表される置換フェニル基を示すものとする。nは3~10000の数を表し、両末端は環構造を形成することにより互いに結合しているか、または線状構造を取ってそれぞれ異なる末端を有している。ここで、線状構造の末端基として、リン原子側は基-N=P(O R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>、基-N=P(OR<sup>2</sup>)<sub>3</sub>、基-N=P(=O)OR<sup>1</sup>又は基-N=P(=O)OR<sup>2</sup>を示し、窒素原子側は基-P(OR<sup>1</sup>)<sub>4</sub>、基-P(OR<sup>2</sup>)<sub>4</sub>、基-P(=O)(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>又は基-P(=O)(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>を示す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は前記と同じ。]で表わされる重合性官能基を有する環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種である請求項6又は7記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項9】 前記構成単位が、繰り返し数3~15の環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種である請求項6~8の何れかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項10】 前記構成単位が、分子中に少なくとも1個のアクリロイルオキシ基置換フェニル基、アクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基、メタクリロイルオキシ基置換フェニル基又はメタクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基を有する繰り返し数3~15の環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種である請求項3~9の何れかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項11】 前記重合体が、熱重合性又は光重合性のモノマー及び/又はオリゴマーを構成単位として含むものである請求項3~10に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項12】 前記重合体が、ビニル基を有する化合物が構成単位として成る共重合体である請求項3~10に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項13】 請求項3~12に記載の難燃性樹脂組成物を成形して得られる成形物。

【請求項14】 請求項3~12に記載の難燃性樹脂組成物を成形して成る電子部品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は難燃剤、難燃性樹脂組成物、これを用いた成形物及び電子部品に関する。更に詳しくは、重合性官能基を有するホスファゼンから成る難燃剤、及びそれを配合した難燃性樹脂組成物、これを用いた成形物及び電子部品に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】樹脂はその優れた成形加工性、機械的特性、電気的特性や外観等の特徴から、電気製品や自動車等各種の製品の材料として使用されている。しかし、樹脂は金属材料や無機材料に比べ燃焼しやすいという欠点がある。従って、樹脂の難燃性の向上が課題とされている。

【0003】従来から、樹脂に難燃性を付与するためには、ホスファゼン系化合物を配合することが知られている。例えば、特開平7-292233号公報にはポリカーボネート樹脂等にホスファゼン系化合物を配合した難燃性樹脂組成物が開示されている。ホスファゼン系化合物は、成形加工時や使用時の揮散、消失及びブリードアウトの虞が少なく、難燃性を向上させる効果に優れ、ハロゲンフリーの難燃剤であることから環境に与える負荷が少ないという利点を有している。

【0004】しかし、従来のホスファゼン系化合物を用いて樹脂組成物を製造した場合、初期の優れた難燃性能を長期間にわたり維持することができなかった。また、各種モニター又はプリンターのハウジングや機構部品に熱可塑性樹脂が使用されているが、近年薄肉成形による機能性向上や成形サイクル短縮による生産性向上のため、樹脂の成形加工温度を従来よりも高い温度、例えば300°C付近として樹脂の流動性を向上させることができている。また、プリント配線板や封止材等に用いられる熱硬化性樹脂、例えばエポキシ樹脂やフェノール樹脂においても、環境問題の観点から、鉛フリー・ハンドが実用化されており、それに伴ったリフロー温度の上昇(250°C~260°C)により、電気・電子部品用途に使用される樹脂製部品には耐熱性が求められている。かかる高温域においては、従来のホスファゼン系化合物では揮散、消失を生じることがあり、一層優れた樹脂への残存性を有する難燃剤が求められるようになっていく。

【0005】一方、紫外線や電子線などのエネルギー線により樹脂を硬化させる技術は、省エネルギー、脱溶剤等、環境負荷の少ない硬化技術として、従来の熱硬化樹脂に代わってコーティング材料分野、電気・電子材料分野を中心に広範な用途で実用化され、近年では各種産業分野において、その技術を用いた材料は欠かせぬものとなっている。硬化性を有するホスファゼン化合物として、(メタ)アクリロイルオキシ基を有するホスファゼン系化合物及びその重合体が、特開昭64-14239

号公報、特開昭64-14240号公報等に開示されている。しかしながら、該公報は、前記ホスファゼン系化合物自体を単独で硬化性樹脂として用い、レンズ用材料として用いることを開示するのみで、このものを電気・電子材料用樹脂の難燃剤として用いることについては一切開示も示唆もない。

## 【0006】

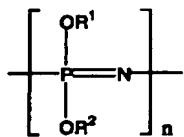
【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、優れた技術的手段を見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、分子中に、ビニル基、アリル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基から選ばれる重合性官能基を少なくとも1個有するホスファゼン化合物のうち、少なくとも1種を構成単位として成る重合体からなる難燃剤に係る。

【0007】さらに、本発明は、分子中に少なくとも1個のアクリロイルオキシ基置換フェニル基、アクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基、メタクリロイルオキシ基置換フェニル基又はメタクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基を有する繰り返し数3~15のホスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種を構成単位として成る重合体からなる難燃剤に係る。

【0008】また、本発明は、樹脂に、重合性官能基を有するホスファゼン化合物を構成単位として成る重合体のうちから選ばれる少なくとも1種を、配合してなる難燃性樹脂組成物に係る。

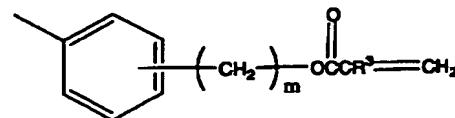
【0009】さらに、本発明は、前記構成単位が、分子中に少なくとも1個のアクリロイルオキシ基置換フェニル基、アクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基、メタクリロイルオキシ基置換フェニル基又はメタクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基を有する繰り返し数3~10000のホスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種である難燃性樹脂組成物に係る。さらに、本発明は、前記構成単位が、樹脂に、一般式(1)

## 【化7】



〔式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一又は異なって、水素原子、炭素数1~18のアルキル基、炭素数5~8のシクロアルキル基、炭素数6~14のアリール基、炭素数6~14のヒドロキシアリール基、炭素数7~18のアルキルアリール基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数8~18のアルケニルアリール基、シアノ基又は一般式(2)〕

## 【化8】



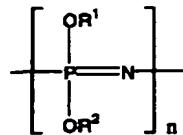
〔式中R<sup>3</sup>は水素原子又はメチル基を示す。mは0~6の数を示す。〕で表されるアクリロイルオキシ基置換フェニル基、アクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基、メタクリロイルオキシ基置換フェニル基又はメタクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基を示す。但し、n個のR<sup>1</sup>及びn個のR<sup>2</sup>のうち少なくとも一つは一般式(2)で表される置換フェニル基を示すものとする。nは3~10000の数を表し、両末端は環構造を形成することにより互いに結合しているか、または線状構造を取ってそれぞれ異なる末端を有している。ここで、線状構造の末端基として、リン原子側は基-N=P(OR<sup>1</sup>)<sub>3</sub>、基-N=P(OR<sup>2</sup>)<sub>3</sub>、基-N=P(=O)OR<sup>1</sup>又は基-N=P(=O)OR<sup>2</sup>を示し、窒素原子側は基-P(OR<sup>1</sup>)<sub>4</sub>、基-P(OR<sup>2</sup>)<sub>4</sub>、基-P(=O)(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>又は基-P(=O)(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>を示す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は前記と同じ。〕で表わされる置換フェニル基を有する環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種である難燃性樹脂組成物に係る。

【0010】また、本発明は、樹脂に、ビニル基、アリル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基から選ばれる重合性官能基を有するホスファゼン化合物を構成単位として成る重合体のうちから選ばれる少なくとも1種を配合してなる難燃性樹脂組成物に係る。

【0011】さらに、本発明は、前記構成単位が、分子中に、ビニル基置換フェニル基、アリル基置換フェニル基、アクリロイルオキシ基置換フェニル基、アクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基、メタクリロイルオキシ基置換フェニル基、メタクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基、アクリロイル基置換フェニル基、アクリロイルアルキル基置換フェニル基、メタクリロイル基置換フェニル基、メタクリロイルアルキル基置換フェニル基のうち少なくとも1個有するホスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種である難燃性樹脂組成物に係る。

【0012】さらに、本発明は、前記構成単位が、樹脂に、一般式(1)

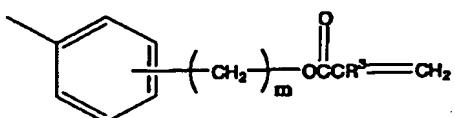
## 【化9】



〔式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一又は異なって、水素原子、炭素数1~18のアルキル基、炭素数5~8のシクロアルキル基、炭素数6~14のアリール基、炭素数6~14〕

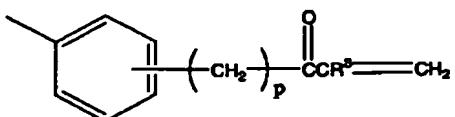
のヒドロキシアリール基、炭素数7～18のアルキルアリール基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数8～18のアルケニルアリール基、シアノ基又は一般式(2)

## 【化10】



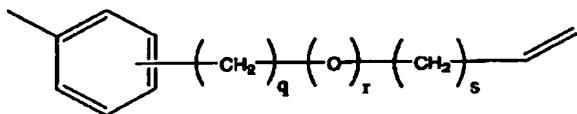
〔式中R<sup>3</sup>は水素原子又はメチル基を示す。mは0～6の数を示す。〕で表される基、又は一般式(3)

## 【化11】



〔式中R<sup>3</sup>は上記に同じ。pは0～6の数を示す。〕で表される基、又は一般式(4)

## 【化12】



〔q、sは0～6の数、rは0又は1の数を示す。〕で表される末端にビニル基を有する置換基で置換されたフェニル基を示す。但し、n個のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>のうち、少なくとも一つは一般式(2)、一般式(3)又は一般式(4)で表される置換フェニル基を示すものとする。nは3～10000の数を表し、両末端は環構造を形成することにより互いに結合しているか、または線状構造を取ってそれぞれ異なる末端を有している。ここで、線状構造の末端基として、リン原子側は基-N=P(O R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>、基-N=P(OR<sup>2</sup>)<sub>3</sub>、基-N=P(=O)OR<sup>1</sup>又は基-N=P(=O)OR<sup>2</sup>を示し、窒素原子側は基-P(OR<sup>1</sup>)<sub>4</sub>、基-P(OR<sup>2</sup>)<sub>4</sub>、基-P(=O)(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>又は基-P(=O)(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>を示す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は前記と同じ。〕で表わされる重合性官能基を有する環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種である難燃性樹脂組成物に係る。

【0013】さらに、本発明は、前記構成単位が、繰り返し数3～15の環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種である難燃性樹脂組成物に係る。

【0014】さらに、本発明は、前記構成単位が、分子中に少なくとも1個のアクリロイルオキシ基置換フェニル基、アクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基、メタクリロイルオキシ基置換フェニル基又はメタクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基を有する繰り返し数3～15の環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種である難燃性樹脂組成物に

係る。

【0015】さらに、本発明は、前記重合体が、熱重合性又は光重合性のモノマー及び/又はオリゴマーを構成単位として含むものである難燃性樹脂組成物に係る。さらに、前記重合体が、ビニル基を有する化合物が構成単位として成る共重合体である難燃性樹脂組成物に係る。

【0016】また、本発明は、前記難燃性樹脂組成物を成形して得られる成形物に係る。さらに、本発明は、前記樹脂組成物を成形して成る電子部品に係る。

## 【0017】

【発明の実施の形態】本発明の難燃性樹脂組成物において、使用する樹脂は特に制限されず、各種の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等を使用することができる。これらは天然のものであっても合成のものであってもよい。熱可塑性樹脂の具体例としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブレン、塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリブタジエン、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリルースチレン樹脂(ABS樹脂)、アクリロニトリルーブタジエンースチレン樹脂(ABS樹脂)、メチルメタクリレート-ブタジエンースチレン樹脂(MBS樹脂)、メチルメタクリレート-アクリロニトリルースチレン樹脂(MABS樹脂)、アクリロニトリルーアクリルゴムースチレン樹脂(AAS樹脂)、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等)、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリアミド(脂肪族系及び/又は芳香族系)、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルケトン、ポリエーテルニトリル、ポリチオエーテルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリベンズイミダゾール、ポリカルボジイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、液晶ポリマー等を挙げられる。これらの中でも、ポリエステル、ABS樹脂、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリイミド等が好ましい。

【0018】熱硬化性樹脂の具体例としては、例えば、ポリウレタン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂(ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビスフェノール-AD型エポキシ樹脂、ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルエーテル系エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ジシクロペタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、

非晶性エポキシ樹脂、ビフェニル系エポキシ樹脂、多官能系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂等)等を挙げられる。これらの中でも、ポリウレタン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等が好ましく、エポキシ樹脂が特に好ましい。本発明において、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂はいずれも1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

【0019】また、本発明の難燃性樹脂組成物を、熱、紫外線、可視光線などの電磁波、電子ビームなどの電子線などのエネルギー線により硬化させて得られる難燃性硬化性樹脂組成物を得る為には、それ自身が硬化する性質(熱或いは光重合性)のモノマー及び/又はオリゴマーを共存させて用いることが好ましい。これらは天然のものであっても合成のものであってもよい。これら熱重合性/光重合性のモノマー及び/又はオリゴマーとしては、ビニル化合物、ビニリデン化合物、ジエン化合物及びラクトン、ラクタム、環状エーテル等の環状化合物、アクリル系化合物、エポキシ系化合物が挙げられ、例えば塩化ビニル、ブタジエン、ステレン、耐衝撃性ポリスチレン前駆体、アクリロニトリルースチレン樹脂(AS樹脂)前駆体、アクリロニトリルーブタジエンースチレン樹脂(ABS樹脂)前駆体、メチルメタクリレート-ブタジエンースチレン樹脂(MBS樹脂)前駆体、メチルメタクリレート-アクリロニトリルーブタジエンースチレン樹脂(MABS樹脂)前駆体、アクリロニトリルーアクリルゴムースチレン樹脂(AAS樹脂)前駆体、メチル(メタ)アクリレート、エポキシアクリレート樹脂前駆体、エポキシ化油アクリレート樹脂前駆体、ウレタンアクリレート樹脂前駆体、ポリエステルアクリレート樹脂前駆体、ポリエーテルアクリレート樹脂前駆体、アクリルアクリレート樹脂前駆体、不飽和ポリエステル樹脂前駆体、ビニル/アクリレート樹脂前駆体、ビニルエーテル系樹脂前駆体、ポリエン/チオール樹脂前駆体、シリコンアクリレート樹脂前駆体、ポリブタジエンアクリレート樹脂前駆体、ポリスチリル(エチル)メタクリレート樹脂前駆体、ポリカーボネートアクリレート樹脂前駆体、光硬化性ポリイミド樹脂前駆体、光硬化性ケイ素含有樹脂前駆体、光硬化性エポキシ樹脂前駆体、脂環式エポキシ樹脂前駆体、グリシジルエーテルエポキシ樹脂前駆体等を挙げられる。これらの中でも、ステレン、ブタジエン、エポキシアクリレート樹脂前駆体、ウレタンアクリレート樹脂前駆体、ポリエステルアクリレート樹脂前駆体等が好ましい。これらは、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

【0020】また、本発明の難燃性硬化性樹脂組成物が、その重合性を損なわない範囲において、上記難燃性樹脂組成物において使用される熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂を混合して用いても良い。

【0021】本発明の難燃性樹脂組成物には、重合性官

能基を有するホスファゼン化合物を構成単位として含む重合体(本明細書に於いて、「ホスファゼン重合体」という場合がある)のうちから選ばれる少なくとも1種が配合される。ここで、重合性官能基としては、ビニル基、アリル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基及びこれらを含有する各種の基等を例示できる。尚、本明細書に於いて「(メタ)アクリロイルオキシ(アルキル)基」とは、アクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシアルキル基、メタクリロイルオキシ基(メタアクリロイルオキシ基)又はメタクリロイルオキシアルキル基(メタアクリロイルオキシアルキル基)の各基を、また「(メタ)アクリロイル(アルキル)基」とは、アクリロイル基、アクリロイルアルキル基、メタクリロイル基(メタアクリロイル基)又はメタクリロイルアルキル基(メタアクリロイルアルキル基)の各基を示す。また、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基(メタアクリロイルオキシ基)は、慣用的にはアクリル基、メタクリル基(メタアクリル基)とも呼ばれることがある。

【0022】本発明の難燃剤として用いられるホスファゼン重合体は、NP結合を有するモノホスファゼンが3~10000個繰り返された(繰り返し数3~10000)ホスファゼン化合物であって分子中に少なくとも1個のビニル基置換フェニル基、アリル基置換フェニル基、(メタ)アクリロイルオキシ(アルキル)基置換フェニル基、(メタ)アクリロイル(アルキル)基置換フェニル基等の重合性官能基を有するホスファゼン化合物を構成単位として含む重合体からなる。

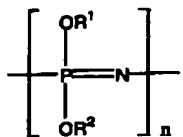
【0023】より詳しくは、本発明の難燃剤として用いられるホスファゼン重合体は、NP結合を有するモノホスファゼンが3~10000個繰り返されたホスファゼン化合物であって該化合物分子中に少なくとも1個のビニル基置換フェニル基、アリル基置換フェニル基、(メタ)アクリロイルオキシ(アルキル)基置換フェニル基、(メタ)アクリロイル(アルキル)基置換フェニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等の重合性官能基を有するホスファゼン化合物から選ばれる1種のみを構成単位として重合された重合体(单一ホスファゼン重合体)、及び前記ホスファゼン化合物から選ばれる2種以上のものをそれぞれ構成単位として共重合された重合体(複数ホスファゼン共重合体)(両者を本明細書では「ホスファゼン単独重合体」という場合がある)、並びに前記ホスファゼン化合物に重合可能な他の化合物から選ばれる少なくとも1種と前記ホスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種とをそれぞれ構成単位として共重合された重合体(このものを本明細書では「ホスファゼン複合共重合体」と称することがある)である。中でも、前記ホスファゼン化合物は、モノホスファゼンの繰り返し数3~15のものが好ましい。

【0024】また、本発明の難燃剤として用いられるホ

スファゼン重合体は、構成単位を構成するホスファゼン化合物が、2個以上、好ましくは3個以上含むものであり、通常2~10000個程度の重合体を含むものである。

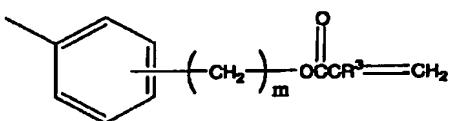
【0025】上記難燃剤の具体例としては、例えば、一般式(1)

【化13】



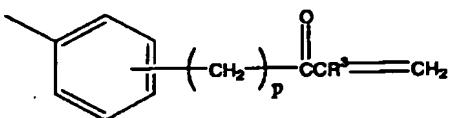
〔式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は同一又は異なって、水素原子、炭素数1~18のアルキル基、炭素数5~8のシクロアルキル基、炭素数6~14のアリール基、炭素数6~14のヒドロキシアリール基、炭素数7~18のアルキルアリール基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数8~18のアルケニルアリール基、シアノ基又は一般式(2)

【化14】



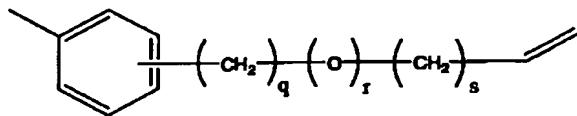
〔式中R<sup>3</sup>は水素原子又はメチル基を示す。mは0~6の数を示す。〕で表される基、又は一般式(3)

【化15】



〔式中R<sup>3</sup>は上記に同じ。pは0~6の数を示す。〕で表される基、又は一般式(4)

【化16】



〔q、sは0~6の数、rは0又は1の数を示す。〕で表される末端にビニル基を有する置換基で置換されたフェニル基を示す。但し、n個のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>のうち、少なくとも一つは一般式(2)、一般式(3)又は一般式(4)で表される置換フェニル基を示すものとする。nは3~10000の数を表し、両末端は環構造を形成することにより互いに結合しているか、または線状構造を取ってそれぞれ異なる末端を有している。ここで、線状構造の末端基として、リン原子側は基-N=P(O R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>、基-N=P(OR<sup>2</sup>)<sub>3</sub>、基-N=P(=O)OR<sup>1</sup>又は基-N=P(=O)OR<sup>2</sup>を示し、窒素原子側は基-P(OR<sup>1</sup>)<sub>4</sub>、基-P(OR<sup>2</sup>)<sub>4</sub>、基-P(=O)(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>

又は基-P(=O)(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>を示す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は前記と同じ。〕で表わされる重合性官能基を有する環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物を、構成単位として含む重合体(ホスファゼン単独重合体及びホスファゼン複合共重合体)を例示でき、中でも、一般式(2)で表される重合性官能基を有する一般式(1)の環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物を構成単位として含む重合体(ホスファゼン単独重合体及びホスファゼン複合共重合体)が好ましい。

【0026】上記一般式(1)で表わされるホスファゼン化合物の中でも、繰り返し数(n)が3~15であるホスファゼン化合物を用いたホスファゼン単独重合体及びホスファゼン複合共重合体が特に好ましい。

【0027】本発明の難燃剤は、少なくとも1個の重合性官能基(例えば、(メタ)アクリロイルオキシ(アルキル)基置換フェニル基)を有する環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物から選ばれる1種又は2種以上を構成単位とし、これらのみを重合させ、又は、ビニル基を含有するモノマー及び/又はマクロマー等の共重合可能な他の化合物と共に重合させて製造することができる。

【0028】本発明の難燃剤の原料として用いられる少なくとも1個の(メタ)アクリロイルオキシ(アルキル)基置換フェニル基を有する環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物は、例えば、ヒドロキシ基を有する環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物と(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ハライド又は(メタ)アクリル酸無水物とを、好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン、エーテル、テトラヒドロフラン等の有機溶媒中にて、室温下で1~20時間、次いで反応を完結するために使用した溶媒の還流温度で約1~3時間反応を行うことによって製造できる。

【0029】ここでヒドロキシ基を有する環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物は、例えば、横山正明ら、工業化学雑誌、Vol. 67, No. 9, p. 1378 (1964)、奥橋朋也ら、工業化学雑誌、Vol. 73, No. 6, p. 1164 (1970)、特開昭58-219190号公報、Alessandro Medici, et. al., Macromolecules, Vol. 25, No. 10, p. 2569 (1992)等に記載の方法に従って製造できる。例えば、2価フェノールの一方の水酸基がメチル基又はベンジル基で保護された4-メトキシフェノール、4-(ベンジルオキシ)フェノールのリチウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩と塩化ホスホニトリル(特開昭54-145394号公報、特開昭54-145395号公報等)とを反応させ、その後にピリジンハロゲン化水素酸塩又は三臭化ホウ素との反応によって、メチル基又はベンジル基を脱保護し、水酸基に変えることで製造できる。また、ヒドロキシアルキルフェノールのリチウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩と塩化ホスホニトリルとを反応させることによっても製造できる。また、部分的にヒドロキシ基置換フェノキシ基を有する環状及び/又は鎖状のホス

ファゼン化合物の製造は、2価フェノールの一方の水酸基がメチル基又はベンジル基で保護された4-メトキシフェノール、4-(ベンジルオキシ)フェノール及び/又はヒドロキシアルキルフェノールのリチウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩と塩化ホスホニトリルの反応の際に、アルコール系又はフェノール系化合物のリチウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩を同時に使用することにより製造できる。

【0030】ヒドロキシ基を有する環状及び／又は鎖状のホスファゼン化合物と(メタ)アクリル酸との反応に際しては、塩酸又は硫酸等の鉛酸、ベンゼンスルホン酸又はp-トルエンスルホン酸等の有機酸、塩化スズ、塩化亜鉛、塩化第二鉄、塩化アルミニウム等の金属ハロゲン化物等の触媒の一種又は二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、ヒドロキシ基を有する環状及び／又は鎖状のホスファゼン化合物と(メタ)アクリル酸ハライド(例えば、アクリル酸クロライド及び／又はメタクリル酸クロライド)の反応に際しては、脱ハロゲン化水素を行るために、トリエチルアミン又はビリジン等の塩基、又は合成ゼオライト等の合成吸着剤を使用してもよい。また、ヒドロキシ基を有する環状及び／又は鎖状のホスファゼン化合物とアクリル酸無水物及び／又はメタクリル酸無水物との反応に際しては、反応によって生成するアクリル酸及び／又はメタクリル酸を溶媒と共に系外に除去することが好ましい。

【0031】本発明の難燃剤の原料として用いられる少なくとも1個の(メタ)アクリロイル(アルキル)基置換フェニル基を有する環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物は、塩化ホスホニトリルと該(メタ)アクリロイル(アルキル)基置換フェノール類のナトリウム塩又はカリウム塩とを常法により反応させることにより製造できる。その際、(メタ)アクリロイル(アルキル)基の部分で重合反応が進行しないように、反応はテトラヒドロフランのような不活性な有機溶媒中で0°C付近で行うのがよい。また、反応が充分に完結しない場合には、重合禁止剤を加えた後、徐々に温度を上げて反応を行えばよい。

【0032】本発明の難燃剤の原料として用いられる少なくとも1個の末端ビニル基置換フェニル基を有する環状及び／又は鎖状のホスファゼン化合物（但し、一般式（4）において、 $r = 1$ の場合）は、例えばヒドロキシ基を有する環状及び／又は鎖状のホスファゼン化合物とハロゲン化ビニルやハロゲン化アリルやハロゲン化-1-アルケニル類とを、トリエチルアミンやピリジン等の脱酸剤の共存下、好ましくは、アセトン、酢酸エチル、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、キシレン、エーテル、テトラヒドロフラン等の有機溶媒中にて、0℃～室温（例えば20～30℃）下で1～10時間、次いで反応を完結するために使用した溶媒の還流温度で約1～2時間反応を行うことによって製造できる。また、一般式

(4)において、 $r = 0$ の場合には、塩化ホスホニトリルと該末端ビニル基置換フェノール類のナトリウム塩又はカリウム塩とを常法により反応させればよい。その際、末端ビニル基が重合しないように、反応はテトラヒドロフランのような不活性な有機溶媒中で例えば-78°C~0°C低温下で1~20時間かけて行うのがよい。

【003】(メタ) アクリロイルオキシ(アルキル)基置換フェニル基を有する環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物の具体例としては、例えば、(メタ) アクリロイルオキシフェノキシーペンタフェノキシシクロトリホスファゼン、ジ((メタ) アクリロイルオキシフェノキシ) - テトラフェノキシシクロトリホスファゼン、トリ((メタ) アクリロイルオキシフェノキシ) - トリフォフェノキシシクロトリホスファゼン、テトラ((メタ) アクリロイルオキシフェノキシ) - ジフェノキシシクロトリホスファゼン及びペンタ((メタ) アクリロイルオキシフェノキシ) - フェノキシシクロトリホスファゼン等の(メタ) アクリロイルオキシフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換したシクロトリホスファゼン及びヘキサ((メタ) アクリロイルオキシフェノキシシクロトリホスファゼン、(メタ) アクリロイルオキシメチルフェノキシーペンタフェノキシシクロトリホスファゼン、ジ((メタ) アクリロイルオキシメチルフェノキシ) - テトラフェノキシシクロトリホスファゼン、トリ((メタ) アクリロイルオキシメチルフェノキシ) - トリフォフェノキシシクロトリホスファゼン、テトラ((メタ) アクリロイルオキシメチルフェノキシ) - ジフェノキシシクロトリホスファゼン及びペンタ((メタ) アクリロイルオキシメチルフェノキシ) - フェノキシシクロトリホスファゼン等の(メタ) アクリロイルオキシメチルフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換したシクロトリホスファゼン及びヘキサ((メタ) アクリロイルオキシメチルフェノキシシクロトリホスファゼン、(メタ) アクリロイルオキシエチルフェノキシ) - テトラフェノキシシクロトリホスファゼン、トリ((メタ) アクリロイルオキシエチルフェノキシ) - トリフォフェノキシシクロトリホスファゼン、テトラ((メタ) アクリロイルオキシエチルフェノキシ) - ジフェノキシシクロトリホスファゼン及びペンタ((メタ) アクリロイルオキシエチルフェノキシ) - フェノキシシクロトリホスファゼン等の(メタ) アクリロイルオキシエチルフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換したシクロトリホスファゼン及びヘキサ((メタ) アクリロイルオキシエチルフェノキシシクロトリホスファゼン、(メタ) アクリロイルオキシブチルフェノキシ) - テトラフェノキシシクロトリホスファゼン、ジ((メタ) アクリロイルオキシブチルフェノキシ) - トリフォフェノキシシクロトリホスファゼン、トリ((メタ) アクリロイルオキシブチルフェノキシ) - トリフォフェノキシシクロトリホスファゼン、

ホスファゼン、テトラ((メタ)アクリロイルオキシブチルフェノキシ)ジフェノキシシクロトリホスファゼン及びペンタ((メタ)アクリロイルオキシブチルフェノキシ)フェノキシシクロトリホスファゼン等の(メタ)アクリロイルオキシブチルフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換したシクロトリホスファゼン及びヘキサ(メタ)アクリロイルオキシブチルフェノキシシクロトリホスファゼン等を挙げられる。

【0034】また、(メタ)アクリロイルオキシエチルフェノキシ基とブトキシ基、オクチルオキシ基、トリフルオロエトキシ基、エチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基、アリルオキシ基、アリルフェノキシ基、クロルフェノキシ基及びトリフルオロメチルフェノキシ基より選ばれる1種又は2種以上を混合置換したシクロトリホスファゼン等を挙げられる。また、(メタ)アクリロイルオキシフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換した、シクロテトラホスファゼン、シクロペンタホスファゼン、シクロヘキサホスファゼン、シクロホスファゼン混合物(前記一般式(1)のnが3~15の混合物)、線状ホスファゼン混合物(前記一般式(1)のnが平均3,000の混合物)及び環状(=シクロ)及び線状ホスファゼン混合物(前記一般式(1)のnが平均1,000の混合物)等を挙げられる。また、(メタ)アクリロイルオキシエチルフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換したシクロテトラホスファゼン、シクロペンタホスファゼン、シクロヘキサホスファゼン、シクロホスファゼン混合物(前記一般式(1)のnが3~15の混合物)、線状ホスファゼン混合物(前記一般式(1)のnが平均3,000の混合物)及び環状(=シクロ)及び線状ホスファゼン混合物(前記一般式(1)のnが平均1,000の混合物)等を挙げられる。

【0035】本発明で用いる(メタ)アクリロイルオキシ(アルキル)基を有する環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物は1種を単独で又は2種以上を併用できる。これらの中でも、ヘキサ(メタ)アクリロイルオキシフェノキシシクロトリホスファゼン、ヘキサ(メタ)アクリロイルオキシエチルフェノキシシクロトリホスファゼン、(メタ)アクリロイルオキシフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換したシクロホスファゼン混合物(前記一般式(1)のnが3~15の混合物)及び線状ホスファゼン混合物(前記一般式(1)のnが平均3,000の混合物)、(メタ)アクリロイルオキシエチルフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換したシクロホスファゼン混合物(前記一般式(1)のnが3~15の混合物)及び線状ホスファゼン混合物(前記一般式(1)のnが平均3,000の混合物)等が好ましい。特に好ましくは、

(メタ)アクリロイルオキシフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換したシクロホスファゼン混合物(前記一般式(1)のnが3~15の混合物)又は(メタ)アクリロイルオキシエチルフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換したシクロホスファゼン混合物(前記一般式(1)のnが3~15の混合物)である。

【0036】本発明の難燃剤のうちホスファゼン単独重合体は、(メタ)アクリロイルオキシ(アルキル)基を有する環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物を構成単位として、重合反応させることにより行うことができる。重合反応は、必要に応じて開始剤、増感剤を添加し、通常、加熱、もしくは紫外線又は電子線などのエネルギー線処理により行なうことができる。

【0037】加熱により重合反応を行う場合には、開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカルボネート等の過酸化物、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレノニトリル、アゾビスシクロヘキシルニトリル、アゾビスシアノ吉草酸、2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)等のアゾ化合物等の開始剤を用いてもよい。例えば、ヘキサ(メタ)アクリロイルオキシフェノキシシクロトリホスファゼンを用いる場合、ベンゼン、トルエン、キシレン、エーテル、テトラヒドロフラン等の有機溶媒中にて、ベンゾイルパーオキサイドを開始剤として使用し、50℃から使用した溶媒の還流下の温度で1~20時間反応を行えば良く、反応後、溶媒及び使用した開始剤を濃縮・洗浄等の操作で除き、ホスファゼン重合体を得ることができる。また、紫外線又は電子線などのエネルギー線の照射により重合反応を行う場合には、光重合性開始剤や必要に応じて増感剤を用いると良い。開始剤として例えば、アセトフェノン系、ベンゾフェノン系、ベンゾイン系、チオキサントン系、スルホニウム系、ヨードニウム系等が用いられる。また、増感剤として例えば、三級アミン等が用いられる。例えば、ヘキサ(メタ)アクリロイルオキシフェノキシシクロトリホスファゼンを用いる場合、ベンゾフェノンを光重合性開始剤として使用し、400ワットの高圧水銀ランプで紫外線を30秒間照射し、ホスファゼン重合体を得ることが出来る。

【0038】本発明の難燃剤のうちホスファゼン複合共重合体は、前記(メタ)アクリロイルオキシ(アルキル)基を有する環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物と、該ホスファゼン化合物と共に重合可能な他の化合物とをそれぞれ構成単位とし、これらを混合して重合反応させることにより製造することができる。重合反応は、必要に応じて開始剤、増感剤を添加し、通常、加熱、もしくは紫外線又は電子線などのエネルギー線の照射により行なうことができる。開始剤や重合条件はホスファゼン単独重合体の重合の製造法に準じて行なうことができる。

【0039】共重合可能な他の化合物としては、芳香族ビニルモノマー及び／又は極性官能基含有ビニルモノマー及び／又はビニルエーテルモノマーなどのビニル基を有する化合物などが挙げられる。芳香族ビニルモノマーとしては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン等が挙げられる。特に好ましくは、スチレンである。極性官能基含有ビニルモノマーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル及び(メタ)アクリル酸ビニル等の(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のビニルエステル等が挙げられる。特に好ましくは、アクリロニトリル又は(メタ)アクリル酸メチルである。ビニルエーテルモノマーとしては、ジビニルエーテル類が好適に用いられる。

【0040】本発明の難燃剤の具体例としては、例えば、ヘキサ(メタ)アクリロイルオキシフェノキシシクロトリホスファゼンの(メタ)アクリロイル基が反応した線状及び／又は架橋化合物、ヘキサ(メタ)アクリロイルオキシエチルフェノキシシクロトリホスファゼンの(メタ)アクリロイル基が反応した線状及び／又は架橋化合物、(メタ)アクリロイルオキシフェノキシ基とフェノキシ基が混合置換したシクロトリホスファゼンの(メタ)アクリロイル基が反応した線状及び／又は架橋化合物、(メタ)アクリロイルオキシエチルフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換したシクロトリホスファゼンの(メタ)アクリロイル基が反応した線状及び／又は架橋化合物、(メタ)アクリロイルオキシエチルフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換した線状ホスファゼン混合物(一般式(1)のnが3～15の混合物)の(メタ)アクリロイル基が反応した線状及び／又は架橋化合物、及び(メタ)アクリロイルオキシエチルフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換した線状ホスファゼン混合物(一般式(1)のnが3～15の混合物)の(メタ)アクリロイル基が反応した線状及び／又は架橋化合物が挙げられる。前記線状化合物及び／又は架橋化合物は、用いた(メタ)アクリロイル基を有する環状及び／又は鎖状のホスファゼン化合物中の(メタ)アクリロイル基の割合や反応条件によって決定される。一般に、(メタ)アクリロイル基が、単数であれば線状化合物、複数以上存在すれば架橋化合物になりやすい。以上、本発明において好ましく用いられる重合性官能基の1種である、(メタ)アクリロイルオキシ(アルキル)基置換フェニル基を中心に説明したが、他の重合性官能基を有するものについても、同様に実施できる。

【0041】本発明の難燃剤の樹脂に対する配合量は特に制限されず、配合しようとする樹脂の種類、他の添加剤の有無、他の添加剤を配合する場合はその種類や配合量、得ようとする難燃性樹脂組成物の用途等の各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるが、難燃性、特に長期的な難燃性の付与等を考慮すると、通常樹脂100重量部に対して、0.1～70重量部程度、好ましくは0.5～50重量部程度、より好ましくは、1.0～40重量部程度とすればよい。本発明の難燃剤は、1種を単独で又は2種以上を併用できるが、工業的には2種以上の混合物として製造するのが簡便であるため、かかる混合物として用いるのが好ましい。

【0042】本発明の難燃剤を熱可塑性又は熱硬化性樹脂に配合することによって、UL-94規格に定められたV-0レベルの優れた難燃性を付与することができる。このものは、樹脂中から本発明の難燃剤が表面へブリードアウトすることがほとんどないので、樹脂への配合当初と同レベルの優れた難燃性を長期的に保持できるという優れた特性を発揮する。更に、予想外ではあるが、本発明の難燃剤は高分子量化されているにもかかわらず、高分子量化されていないホスファゼン系化合物に比べ、樹脂との相溶性が一層良好になり、樹脂の特性、特に機械的特性や耐温耐熱性等を損なうことなく、難燃性を付与できることが見出された。

【0043】本発明の難燃性樹脂組成物には、その難燃性能、特にドリッピング(燃焼時の滴下による延焼)防止性能をより一層向上させる目的で、フッ素樹脂、無機充填剤等を配合することができる。これらは、いずれかを単独で配合してもよいし又は両方を同時に配合してもよい。

【0044】ドリッピング防止性能をより一層向上させる目的で配合できるフッ素樹脂としては公知のものを使用でき、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーグルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(ETFE)、ポリ(トリフルオロクロロエチレン)(CTFE)、ポリフルオロビニリデン(PVdF)等を挙げられる。これらの中でも、PTFEが好ましい。フッ素樹脂は1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。フッ素樹脂の配合量は特に制限されず、配合する樹脂の種類、反応性フェノキシホスファゼン化合物(1)の使用量、他の添加剤の種類や配合量、得られる難燃性樹脂組成物の用途等の各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるが、通常樹脂100重量部に対し、0.01～2.5重量部程度、好ましくは、0.1～1.2重量部程度とすればよい。

【0045】無機質充填剤には、ドリッピング防止効果の増強とともに、樹脂組成物の機械的強度をも向上させ

るという特性を有している。ドリッピング防止効果の增强及び樹脂組成物の機械的強度を向上させる無機質充填剤としては公知の樹脂充填剤を使用でき、例えば、マイカ、カオリン、タルク、シリカ、クレー、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硼酸亜鉛、硝子ビーズ、硝子パルーン、硝子フレーク、纖維状チタン酸アルカリ金属塩（チタン酸カリウム纖維、チタン酸ナトリウム纖維等）、纖維状硼酸塩（ホウ酸アルミニウム纖維、ホウ酸マグネシウム纖維、ホウ酸亜鉛纖維等）、酸化亜鉛纖維、酸化チタン纖維、酸化マグネシウム纖維、石膏纖維、珪酸アルミニウム纖維、珪酸カルシウム纖維、炭化珪素纖維、炭化チタン纖維、窒化珪素纖維、窒化チタン纖維、炭素纖維、アルミナ纖維、アルミニナシリカ纖維、ジルコニア纖維、石英纖維、薄片状チタン酸塩、薄片状二酸化チタン等を挙げられる。これらの中でも、纖維状物やマイカ、薄片状（又は板状）チタン酸塩、薄片状酸化チタン等の形状異方性を有するものが好ましく、纖維状チタン酸アルカリ金属塩、纖維状ホウ酸塩、酸化亜鉛纖維、珪酸カルシウム纖維、薄片状チタン酸塩、薄片状酸化チタン等が特に好ましい。これら無機質充填剤は1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。また、母体樹脂の劣化を抑える目的で、表面処理用のシランカップリング剤を用いて、表面を被覆してもよい。無機質充填剤の配合量は特に制限されず、配合する樹脂の種類、本発明の難燃剤の使用量、他の添加剤の種類や配合量、得られる難燃性樹脂組成物の用途等の各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるが、難燃性の向上と機械的特性の向上のバランスを考慮すると、通常樹脂100重量部に対し、0.01～50重量部程度、好ましくは1～20重量部程度とすればよい。

【0046】また、本発明の難燃性樹脂組成物を電気・電子部品用材料として用いる際には、これら樹脂組成物の機械的強度を向上させる為の上記無機質充填剤の他に、該樹脂組成物の電気的性能（例えば、絶縁性、導電性、異方導電性、誘電性、耐湿性等）や熱的性能（例えば、耐熱性、ハンダ耐熱性、熱伝導性、低熱吸着性、低熱膨張性、低応力性、耐熱衝撃性、耐ヒートサイクル性、耐リフロークラック性、保存安定性、温度サイクル性等）や作業性／成形性（流動性、硬化性、接着性、粘着性、圧着性、密着性、アンダーフィル性、ボイドフリー性、耐磨耗性、潤滑性、離型性、高弾性、低弾性、可とう性、屈曲性等）を改善させる目的で、公知の無機質樹脂充填剤並びに各種添加剤を使用できる。例えば、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、タルク、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、酸化チタン、硫酸バリウム等の球状物／粉末状物が使用できる。これらの中でも、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、窒化アルミニウム等の球状物／粉末状物が特に好ましい。これら無

機質充填剤は、通常複数の要求性能を満たす為に2種以上を併用するが、1種を単独で使用しても良い。また、母体樹脂の劣化を抑える目的で、表面処理用のシランカップリング剤を用いて、表面を被覆してもよい。電気・電子部品用材料の場合、無機質充填剤の配合量は、配合する樹脂の種類、本発明の難燃剤の使用量、他の添加剤の種類や配合量、得られる難燃性樹脂組成物の用途等の各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるが、難燃性の向上と、要求される電気的特性の改善のバランスを考慮すると、通常樹脂100重量部に対し、0.01～90重量部程度、好ましくは1～80重量部程度とすればよい。

【0047】本発明の難燃性樹脂組成物には、その好ましい特性を損なわない範囲で、各種の難燃剤又はドリッピング防止剤を配合することができる。難燃剤又はドリッピング防止剤としては特に制限されず、公知のものを使用でき、例えば、本発明に開示以外のホスファゼン化合物、ハロゲン含有有機リン化合物、ハロゲンを含まない有機リン化合物、単体リン、無機系難燃剤等を挙げられる。これらは、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

【0048】更に本発明の難燃性樹脂組成物には、その好ましい特性を損なわない範囲で、一般的な樹脂添加剤を配合することができる。該樹脂添加剤としては特に制限されないが、例えば、紫外線吸収剤（ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、トリアジン系等）、光安定剤（ヒンダードアミン系等）、酸化防止剤（ヒンダードフェノール系、有機リン系過酸化物分解剤、有機イオウ系過酸化物分解剤等）、遮光剤（ルチル型酸化チタン、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化セリウム等）、金属不活性剤（ベンゾトリアゾール系等）、消光剤（有機ニッケル等）、防錆剤、防黴剤、抗菌剤、防臭剤、可塑剤、帯電防止剤、界面活性剤、重合禁止剤、架橋剤、顔料、染料、増感剤、硬化剤、硬化促進剤、希釈剤、流動性調整剤、消泡剤、発泡剤、レベリング剤、接着剤、粘着剤、粘着性付与剤、滑剤、離型剤、潤滑剤、核剤、強化剤、相溶化剤、導電剤、アンチブロッキング剤、アンチトラッキング剤、蓄光剤、各種安定剤等を挙げられる。

【0049】次ぎに、本発明の難燃性樹脂組成物の好ましい態様を掲げる。

（1）熱可塑性又は熱硬化性樹脂100重量部に対し、分子中に少なくとも1個のビニル基置換フェニル基、アリル基置換フェニル基、（メタ）アクリロイルオキシ（アルキル）基置換フェニル基、（メタ）アクリロイル（アルキル）基置換フェニル基等を有する繰り返し数3～10000のホスファゼン化合物のホスファゼン単重合体、又は該ホスファゼン化合物と共に重合可能な化合物との共重合体から選ばれる少なくとも1種を0.1～70重量部（好ましくは0.5～50重量部）配合して

なる難燃性樹脂組成物。

(2) 熱可塑性又は熱硬化性樹脂100重量部に対し、分子中に少なくとも1個のビニル基置換フェニル基、アリル基置換フェニル基、(メタ)アクリロイルオキシ(アルキル)基置換フェニル基、(メタ)アクリロイル(アルキル)基置換フェニル基等を有する繰り返し数3~10000のホスファゼン化合物のホスファゼン単独重合体、又は該ホスファゼン化合物と共に重合可能な化合物との共重合体から選ばれる少なくとも1種を0.1~70重量部(好ましくは0.5~50重量部)配合し、更に無機質充填剤及び/又はフッ素樹脂を配合してなる難燃性樹脂組成物であって、無機質充填剤及びフッ素樹脂の配合量が、樹脂100重量部に対して、それぞれ、0.01~50重量部(好ましくは、1~20重量部)及び0~2.5重量部(好ましくは、0~1.2重量部)配合されてなる難燃性樹脂組成物。

(3) 上記(1)又は(2)の難燃性樹脂組成物を熱又は紫外線や電子線等のエネルギー線により硬化させて得られる難燃性硬化性樹脂組成物。

【0050】本発明の難燃性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に、本発明の難燃剤及び必要に応じてフッ素樹脂、無機質充填剤、他の難燃剤、その他の添加剤の所定量又は適量を、公知の方法で混合及び/又は混練することによって製造できる。例えば、粉末、ビーズ、フレーク又はペレット状の各成分の混合物を、1軸押出機、2軸押出機等の押出機、バンパリーミキサー、加圧ニーダー、2本ロール、3本ロール等の混練機等を用いて混合及び/又は混練すればよい。

【0051】本発明の難燃性樹脂組成物は、例えば、プレス成形、射出成形、押出成形、注型成形等の公知の成形方法により、また用途に応じて熱又は紫外線や電子線を照射して硬化成形することにより、単一層又は複数層の樹脂板、シート、フィルムや球状、方状、異形品等の任意の形状の成形物とすることができます。本発明の難燃性樹脂組成物は、樹脂が使用可能なあらゆる分野で適用でき、例えば、電気・電子・通信機器、精密機器、自動車等の輸送機器、繊維製品、各種製造機械類、食品包装フィルムや容器、農林水産分野、建設用資材、医療用品、家具類の構成部品等を挙げられる。

【0052】具体的な用途としては、電気・電子・通信機器では、例えば、プリンタ、コンピュータ、ワードプロセッサー、キーボード、小型情報端末機(PDA)、電話機、携帯電話、ファクシミリ、複写機、電子式金銭登録機(ECR)、電卓、電子手帳、電子辞書、カード、ホルダー、文具等の事務・OA機器、洗濯機、冷蔵庫、掃除機、電子レンジ、照明器具、ゲーム機、アイロン、炬燵等の家電製品、テレビ、VTR、ビデオカメラ、カムコーダー、カセット付きラジオ、テープレコーダー、ミニディスクプレーヤー、CDプレーヤー、DVDプレーヤー、LDプレーヤー、スピーカー、液晶ディ

スプレイ及びそのドライバー、ELディスプレイ、プラズマディスプレイ等のAV機器、コネクター、リレー、コンデンサ、スイッチ、プリント基板材料、コイルボビン、半導体封止材料、電池及びそのセパレーター又はその封止材、CCD、LED、電線、ケーブル、トランジスター、モーター、アンテナコイル、偏向ヨーク、分電盤、時計等の電気・電子部品及び非接触データキャリアパッケージシステム、スマートカード/スマートタグ等の通信機器等を挙げられる。

【0053】次に、本難燃性樹脂組成物の電気・電子部品材料における用途を更に詳しく説明する。プリント基板材料としては、本発明の難燃性樹脂組成物をガラス、紙、又はアラミド繊維布等の基材に含浸させたプリプレグ、及びそのプリプレグを配線基板に加工した(ガラス/紙/アラミド)基材、銅張積層板、コンポジット銅張積層板、フレキシブル銅張積層板、ビルトアップ型多層プリント配線板用の基板、キャリア付き樹脂フィルム、フレキシブルプリント配線板、ポンディングシート等が挙げられる。また、本発明の難燃性樹脂組成物を用いたプリント基板材料は、リジッドタイプやフレキシブルタイプのもの、また、それらの形状がシート状やフィルム状から、板状の基板まで、いずれのタイプのプリント基板材料としても、公知の方法を用いて、制限無く好適に使用することが出来る。

【0054】更に、最近の電気・電子機器の小型化・高容量化・多機能化に伴い、プリント配線板は多層構造になっており、各層間の層間樹脂層に絶縁性を付与した樹脂層(層間絶縁膜(層)、絶縁性接着剤層)、各層間の層間樹脂層に導電性或いは異方導電性を付与した樹脂層(層間導電膜(層)、導電性接着剤層、層間異方導電膜(層)、異方導電性接着剤層)、及び誘電率制御又は導電率制御膜(層)等の機能付与膜(層)が必要になっている。またIC素子、ハンダボール、リードフレーム、ヒートスプレッダー、スティフナ等の部品や前記機能付与膜(層)等を互いに接着する為の接(粘)着剤層、及びカバーレイフィルム等の表面保護層も必要となっている。更に、樹脂製バンプ(樹脂被覆型バンプを含む)やスルーホール内側の導電樹脂層、更に素子を各種の熱的及び機械的な外部応力から保護する目的で形成される応力緩和樹脂層等の機能付与層も必要となっている。本発明の難燃性樹脂組成物は、これらの種々の層間形成層/部品においても、何ら制限されることなく好適に使用できる。

【0055】また、本発明の難燃性樹脂組成物は、熱又は紫外線や電子線などのエネルギー線により硬化する難燃性硬化性樹脂組成物を含んでいる。この難燃性硬化性樹脂組成物の内、特にエネルギー線による現像・印刷が可能なソルダーレジスト材(ソルダーレジストインキ)、EL用の透明導電性インキ、及び TFT 液晶で使われるパターン形成用インキなどとして好適に使用できる。上

述の半導体封止材料に関しては、半導体素子の実装方法（例えば、リードフレームパッケージや、SOP（Small Outline Package）、SOJ（Small Outline J-leaded Package）、QFP型（Quad Flat Package）、BGA（Ball Grid Array）に代表される面実装パッケージや、種々の小型化されたCSP（チップサイズパッケージ）など）や回路との接続方法（ワイヤボンディングや、TAB（Tape Automated Bonding）接続や、フリップチップ接続など）やプロセスの違いにより種々の封止材料があり、その封止材に対して要求される性能も多種多様である。また、封止樹脂の性状も従来からのモールディングコンパウンドで用いられる固体からアンダーフィル材として使用されるキャピラリーフロータイプの液状の封止材や二次実装用セカンダリーアンダーフィル材、更に圧接工法で使用するコンプレッションフロータイプのACF（Anisotropic Conductive Film）、NCF（Non Conductive Film）、ACP（Anisotropic Conductive Paste）、NCP（Non Conductive Paste）などのフィルム状やペースト状の封止材がある。本難燃性樹脂組成物はいずれのタイプの封止材においても、制限無く好適に使用することが可能であり、該封止材が求められている性能を低下させること無く、封止材樹脂の難燃性を十分に発揮できる。

【0056】電池封止部品、トランス絶縁材料、モータ絶縁材料、アンテナコイル絶縁材料に関しては、主に樹脂を型に注入して封止することから、特に注形材と呼ばれている。この注形材に関しては、高度な放熱性（熱伝導性）、耐熱性、及び耐衝撃性などの種々の性能が要求される。本発明の難燃性樹脂組成物は、これらの注形材用途においても、何ら制限されること無く好適に使用できる。また、最近の環境問題への取り組みから、ハンダの鉛フリー化が要求されており、Sn/Ag/Cu系、Sn/Ag/(Bi)系、Sn/Zn/(Bi)系、Sn/Ag/Cu/Bi系などが鉛フリーハンダとして提案されているが、それらのフロー又はリフロー温度は、一般的なPb/Sn系共晶ハンダのフロー又はリフロー温度よりも10~20℃高くなっている。そこで、基板材料や封止材等として電気・電子部品に使用されている樹脂の耐熱性の向上が望まれている。本発明の難燃性樹脂組成物は、重合性化合物を反応した化合物から成る組成物であり、又高耐熱性であるという特性を有することから、これらの特に耐熱性が要求される電気・電子部品においても、何ら制限されること無く好適に使用できる。上述の液晶ディスプレイ、ELディスプレイ、プラズマディスプレイ、アクティブラミックス液晶ディスプレイ等の各種ディスプレイや、フォトカプラ、オプトアイソレータ等の光結合半導体装置に代表される光学材料用途においても、本発明の難燃性樹脂組成物は、何ら制限されること無く好適に使用できる。例えば、偏光板/ガラス基板/（透明）電極基板/配向膜/

液晶層/フィルター/反射板/導電性基板/電極用導電性膜/バリア層などの構成部材間の接着剤（層）や絶縁層、スペーサー、及び、封口材等の樹脂部品等が挙げられる。

【0057】更に、その他の用途では、各種のいすや座席の詰め物、表地、ベルト、天井や壁張り、コーパーチブルトップ、アームレスト、ドアトリム、リアパッケージトレイ、カーペット、マット、サンバイザー、ホイールカバー、マットレスカバー、エアバッグ、絶縁材、吊り手、吊り手袋、電線被覆材、電気絶縁材、塗料、缶内面塗料、缶内蓋塗料、接着剤、タッチパネル、補聴器、コーティング材、インク（トナー）、シール材、上張り材、床材、隅壁、カーペット、壁紙、壁装材、外装材、内装材、屋根材、防音板、断熱板、窓材、窓ガラスと窓枠隙間のシーリング材、水回りやコンクリートの防食材等の自動車、車両、船舶、橋梁、航空機及び土木・建築用材料、衣類、カーテン、シーツ、合板、合織板、絨毯、玄関マット、食品包装フィルムや容器、農林水産分野、医療用品、航空・宇宙用複合材料、シート、パケツ、ホース、容器、めがね、鞄、ケース、ゴーグル、スキーボード、スノーボード、スケートボード、ラケット、テント、楽器等の生活・スポーツ用品を挙げられる。

#### 【0058】

【実施例】次に、合成例、実施例及び比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。尚、以下における各種評価は、次のようにして測定した値である。

#### 【0059】1. 熱変形温度

ASTM D-648に準じ、荷重1.80 MPaで測定し、耐熱性の指標とした。

#### 【0060】2. 難燃性

UL-94規格 (Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances UL94, Fourth Edition)に基づき、厚さ1/16インチ、長さ5インチ、幅0.5インチの試験片を作製し、難燃性の評価試験を実施した。UL94における用語の定義及び評価基準は次の通りである。

〔用語の定義〕アフターフレーム：接炎後（火種を取り除いた後）、材料のフレイミング（炎を上げて燃えること）が持続すること。

アフターフレーム時間：接炎後、試験条件下で、材料が炎を上げて燃え続ける時間の長さ。

アフターグロー：フレイミングが終わった後、又はもしフレイミングが起こらなければ接炎後、材料のグローイング（炎を上げて燃えないが、赤熱した火種として残ること）が持続すること。

アフターグロー時間：接炎後及び/又はフレイミングが終わった後、試験条件下で、材料が赤熱した火種として残り続ける時間の長さ。

t1：1回目のフレイミング操作後のアフターフレーム

時間。

t<sub>2</sub> : 2回目のフレイミング操作後のアフターフレーム時間。

t<sub>3</sub> : 3回目のフレイミング操作後のアフターグロー時間。

〔評価基準〕

94V-0 :

(1) 各試験片のアフターフレーム時間t<sub>1</sub>又はt<sub>2</sub>が10秒以下。

(2) 5つの試験片のアフターフレーム時間の合計(t<sub>1</sub>+t<sub>2</sub>)が50秒以下。

(3) 2回目のフレイミング操作後の、各試験片のアフターフレーム時間とアフターグロー時間との合計(t<sub>2</sub>+t<sub>3</sub>)が30秒以下。

(4) いずれの試験片のアフターフレーム又はアフターグローも、固定用クランプにまで及ぼない。

(5) フレイミング粒又は滴下物によって、木綿の標識が発火しない。

【0061】熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂及びフッ素樹脂は以下のものを用いた。芳香族ポリカーボネート樹脂：三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製、ユーピロンS-2000N。

ABS樹脂：三井化学（株）製、サンタックUT-61。

変性PPE樹脂（PPE/HIPS）：旭化成（株）製、ザイロンX-9108。

エポキシ樹脂：クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量200、軟化点67℃）。

フェノール樹脂：フェノールノボラック樹脂（水酸基当量106、軟化点83℃）。

ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）：旭硝子（株）製、G-307。

【0062】合成例1（原料ホスファゼンの合成）

還流冷却器、温度計、攪拌機、三塩化リン滴下器及び塩素ガス吹き込み管を備えた10Lのフラスコにクロルベンゼン5L、塩化アンモニウム365g(6.8モル)及び塩化亜鉛5.0gを仕込んで混合分散液を得た。該分散液を温度130℃に加熱して還流下で三塩化リン851gを8.9g/分の速度で96分間にわたって滴下すると同時に塩素ガス454gを4.7g/分の速度で96分間にわたって供給した。三塩化リン及び塩素ガスを供給した後、更に144分間還流(132℃)を行って反応を完結した。次いで吸引沪過して未反応の塩化アンモニウムを除去し、沪液を1.3~2.7hPaの減圧下にて30~40℃でクロルベンゼンを留去して反応生成物704gを得た。該反応生成物の三塩化リンを基準とした収率は98.1%であった。クロルベンゼンに再溶解し、再結晶によってヘキサクロロシクロトリホスファゼン及びオクタクロロシクロテトラホスファゼンの混合物(452g、ヘキサクロロシクロトリホスファゼ

ン:76%，オクタクロロシクロテトラホスファゼン:24%)を得た。再結晶で残ったクロルベンゼン溶液を濃縮し、環状及び鎖状のクロロホスファゼン(一般式(1)のホスファゼン化合物のR<sup>1</sup>O-基及びR<sup>2</sup>O-基の代わりに塩素原子がそれぞれ置換したもので、nが3~15の混合物)249gを得た。また、先に得たヘキサクロロシクロトリホスファゼン及びオクタクロロシクロテトラホスファゼンの混合物を、ヘキサンを用い3回再結晶することで、純度99.9%のヘキサクロロシクロトリホスファゼン312gを得た。

【0063】合成例2（ヒドロキシ基を有するホスファゼンの合成）

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた2Lの4ツ口フラスコに純度99.9%のヘキサクロロシクロトリホスファゼン116g(1ユニットモル、NPC<sub>12</sub>を1ユニットとする)、テトラヒドロフラン200mLを仕込んで溶液を得た。次に別に調製した4-メトキシフェノールのナトリウム塩のテトラヒドロフラン(THF)溶液(4-メトキシフェノール297.9g(2.4モル)、ナトリウム50.6g(2.2g-atom)、テトラヒドロフラン1200mL)を攪拌しながら、2時間かけて上記ヘキサクロロシクロトリホスファゼンのTHF溶液に滴下した。ナトリウム塩の約1/3量を加えるまでは激しい発熱があり、冷却しながら滴下反応を行った。残り2/3量の添加時には激しい発熱反応にならないが、反応温度を30℃以下になるよう適宜冷却して反応を行った。滴下終了後、引き続き12時間室温下での攪拌反応を行った。次に反応完結のために溶媒還流下で6時間反応を行った。反応終了後、溶媒のTHFを減圧下に留去し、次にトルエン1Lを加えて再溶解し、更に水1Lを加えて分液ロート中にて有機層の分液を行った。有機層を5%水酸化ナトリウム水溶液1Lで3回洗浄し、更に、(1+9)塩酸水溶液1Lで1回、5%炭酸水素ナトリウム水1Lで1回、水1Lで2回洗浄した。この時の水層のpHは7~8であった。有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムで脱水処理し、トルエンを留去して黄色固体状のヘキサ(4-メトキシフェノキシ)シクロトリホスファゼン285.5g(収率98%)を得た。残存塩素量は0.02%で、融点は103℃(文献値103~104℃)であった。上記の方法で得たヘキサ(4-メトキシフェノキシ)シクロトリホスファゼン262.1g(0.9ユニットモル)とピリジン塩酸塩2080g(18モル)を、2Lの4ツ口フラスコに仕込み、徐々に昇温し、205~210℃で1時間反応を行った。室温冷却後、水300mLを加えて反応生成物及び過剰のピリジン塩酸塩を溶解し、20%水酸化ナトリウム水溶液でpH6~7に反応溶液を調製した。次に酢酸エチル1Lを用いて抽出を4回行った後に、抽出液を合わせて、飽和硫酸ナトリウム水1Lで4回洗浄し、有機層を分液し、無水硫酸マグネ

シウムにより脱水処理後、減圧下にて酢酸エチルを留去した。次に濃縮物をメタノール300mLに溶解し水3L中に投入し、結晶を析出させる工程を3回繰返して行い、得られた結晶を減圧乾燥し、淡黄色結晶199.0g（収率84%）を得た。生成物の残存塩素量は0.01%以下であり、分析化学便覧（日本分析化学会編）、有機編、第316頁に記載されている無水酢酸及びビリジンによるアセチル化法により、水酸基（OH, %）を定量したところ、12.8%であった（理論値12.9%、組成式 $N_3P_3(O\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_6$ ）。また、<sup>1</sup>H-及び<sup>31</sup>P-NMR分析を行い合成を確認した。融点は239℃であった。

#### 【0064】合成例3（ヒドロキシ基を有するホスファゼンの合成）

合成例1にて合成したヘキサクロロトリホスファゼン及びオクタクロロシクロテトラホスファゼンの混合物（ヘキサクロロトリホスファゼン：82%，オクタクロロシクロテトラホスファゼン：18%）116g（1ユニットモル）を使用した他は合成例2と同様の方法により4-メトキシフェノキシ誘導体を得た。収量は283.2g（収率97%）で、残存塩素量は0.03%で、淡黄色固体であった。上記により得た4-メトキシフェノキシ誘導体262.1g（0.9ユニットモル）を使用した他は合成例2と同様の方法によりメチル基の除去を行った。得られた生成物は淡茶色固体で収量210.4g（収率80%）であった。生成物の残存塩素量は0.01%以下であり、<sup>1</sup>H-及び<sup>31</sup>P-NMR分析を行い、合成を確認した。また、水酸基含量は12.7%であった。

#### 【0065】合成例4（ヒドロキシ基を有するホスファゼンの合成）

合成例1にて合成した環状及び鎖状のクロロホスファゼン116g（1ユニットモル）を使用した他は合成例2と同様の方法により4-メトキシフェノキシ誘導体を得た。収量は283.0g（収率97%）で、残存塩素量は0.05%で、黄色高粘稠体であった。上記により得た4-メトキシフェノキシ誘導体262.1g（0.9ユニットモル）を使用した他は合成例2と同様の方法によりメチル基の除去を行った。得られた生成物は淡茶色、高粘稠体で収量205.1g（収率78%）であった。生成物の残存塩素量は0.01%以下であり、<sup>1</sup>H-及び<sup>31</sup>P-NMR分析を行い、合成を確認した。水酸基含量は12.6%であった。

#### 【0066】合成例5（部分的にヒドロキシ基を有するホスファゼンの合成）

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた2Lの4ツ口フラスコに純度99.9%のヘキサクロロシクロトリホスファゼン116g（1ユニットモル、NPC<sub>1,2</sub>を1ユニットとする）、THF 200mLを仕込んで溶液を得た。次に別に調製した4-メトキシフェノール

のNa塩のTHF溶液（4-メトキシフェノール126.5g（1.1モル）、ナトリウム23g（1g-atom）、テトラヒドロフラン400mL）を攪拌しながら、1時間かけて上記ヘキサクロロシクロトリホスファゼンのTHF溶液に滴下した。反応は激しい発熱であるので、反応温度が30°Cを越えないように適宜冷却して反応を行った。滴下終了後、引き続き6時間60°Cで攪拌反応を行った。該反応にて得られた部分置換体の残存塩素量は17.20%であり、推定構造は、 $N_3P_3C_{12.98}(O\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_{3.02}$ である。次に別に調製したナトリウムフェノラートのTHF溶液（フェノール122.3g（1.3モル）、ナトリウム28.8g（1.2モル）、THF 400mL）を、反応温度が30°C以下になるように冷却制御し1時間かけて滴下した。次いで室温下で5時間、還流温度で3時間反応を行い、反応を完結した。反応終了後、溶媒のTHFを減圧下に留去し、次にトルエン1Lを加えて生成物を再溶解し、更に水500mLを加えて水洗分液した。有機層を5%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄及び2%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄を各々1回行った後に、（1+9）塩酸水溶液で1回洗浄、5%炭酸水素ナトリウム水で1回洗浄し、さらに水で2回洗浄し、水層を中性とした。次に有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムで脱水し、トルエンを留去して淡黄色油状の生成物257.6g（収率98.6%）を得た。残存塩素量は0.01%以下であった。上記の方法で得た4-メトキシフェノキシ基とフェノキシ基が混合置換したシクロトリホスファゼン261.2g（1ユニットモル）とビリジン塩酸塩1167.1g（10.1モル）を、2Lの4ツ口フラスコに仕込み、徐々に昇温し、205~210°Cで1時間反応を行った。その後の操作は合成例2と同様に行い、黄色固体217.2g（収率88%）を得た。残存塩素量は0.01%以下であり、水酸基含有量は6.8%であった。（理論値6.9%、組成式 $N_3P_3(O\text{Ph})_{2.98}(O\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_{3.02}$ ）

#### 【0067】合成例6（部分的にヒドロキシエチル基を有するホスファゼンの合成）

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた2Lの4ツ口フラスコに純度99.9%のヘキサクロロシクロトリホスファゼン116g（1ユニットモル、NPC<sub>1,2</sub>を1ユニットとする）、THF 200mLを仕込んで溶液を得た。次に別に調製したフェノールのNa塩のTHF溶液（フェノール103.5g（1.1モル）、ナトリウム23g（1g-atom）、テトラヒドロフラン400mL）を攪拌しながら、1時間かけて上記ヘキサクロロシクロトリホスファゼンのTHF溶液に冷却しながら滴下した。滴下終了後、引き続き6時間60°Cで攪拌反応を行った。該反応にて得られた部分置換体の残存塩素量は20.25%であり、推定構造は、 $N_3P_3C_{12.98}(O\text{C}_6\text{H}_5)_{3.02}$ である。次に別に調製した4

-ヒドロキシエチルフェノラートのTHF溶液(4-ヒドロキシエチルフェノール179.6g(1.3モル)、ナトリウム28.8g(1.2モル)、THF400mL)を、反応温度が30°C以下になるように冷却制御し1時間かけて滴下した。次いで室温下で5時間、還流温度で6時間反応を行い、反応を完結した。反応終了後、溶媒のTHFを減圧下に留去し、次にトルエン1Lを加えて生成物を再溶解し、更に水500mLを加えて水洗分液した。有機層を5%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄及び2%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄を各々1回行った後に、(1+9)塩酸水溶液で1回洗浄、5%炭酸水素ナトリウム水で1回洗浄し、さらに水で2回洗浄し、水層を中性とした。次に有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムで脱水し、トルエンを留去して淡黄色油状の生成物253.5g(収率92%)を得た。生成物の残存塩素量は0.01%以下であり、<sup>1</sup>H-及び<sup>31</sup>P-NMR分析を行い、合成を確認した。水酸基含有量は6.1%であった。(理論値6.2%、組成式N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>(OPh)<sub>2.98</sub>(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3.02</sub>)

#### 【0068】合成例7 (アクリロイルオキシ基を有するホスファゼンの合成)

攪拌装置、還流冷却器、温度計を備えた1L反応器に合成例2で合成したヘキサ(4-ヒドロキシフェノキシ)シクロトリホスファゼン78.9g(0.3ユニットモル)、アクリル酸クロライド57.0g(0.63モル)、合成ゼオライト(3A)200g及びアセトニトリル700mLを仕込み、還流下で24時間反応を行った。反応終了後、合成ゼオライトを沪過により除き、濃縮する事で、黄色固体108.0g(収率97%)を得た。前記アセチル化法により水酸基は残存していないことを確認した。また、<sup>1</sup>H-及び<sup>31</sup>P-NMR分析を行い、ヒドロキシ基がアクリロイルオキシ基に変換できたことを確認した。

#### 【0069】合成例8 (メタクリロイルオキシ基を有するホスファゼンの合成)

合成例3にて合成したヒドロキシ基を有するシクロトリホスファゼン及びシクロテトラホスファゼンの混合物78.9g(0.3ユニットモル)及びメタクリル酸クロライド65.9g(0.63モル)を使用した他は合成例7と同様の方法により、黄色固体115.0g(収率96%)のメタクリロイルオキシ基を有するフェノキシホスファゼンを得た。前記アセチル化法により水酸基は残存していないことを確認した。また、<sup>1</sup>H-及び<sup>31</sup>P-NMR分析を行い、ヒドロキシ基がメタクリロイルオキシ基に変換できたことを確認した。

#### 【0070】合成例9 (メタクリロイルオキシ基を有するホスファゼンの合成)

合成例4にて合成した環状及び鎖状のホスファゼンの混合物78.9g(0.3ユニットモル)及びメタクリル

酸クロライド65.9g(0.63モル)を使用した他は合成例7と同様の方法により、黄色固体112.6g(収率94%)のメタクリロイルオキシ基を有するフェノキシホスファゼンを得た。前記アセチル化法により水酸基は残存していないことを確認した。また、<sup>1</sup>H-及び<sup>31</sup>P-NMR分析を行い、ヒドロキシ基がメタクリロイルオキシ基に変換できたことを確認した。

#### 【0071】合成例10 (アクリロイルオキシ基を有するホスファゼンの合成)

合成例5にて合成した部分的にヒドロキシ基を有するホスファゼン73.7g(0.3ユニットモル)及びアクリル酸クロライド29.0g(0.32モル)を使用した他は合成例7と同様の方法により、黄色固体87.8g(収率97%)のアクリロイルオキシ基を有するフェノキシホスファゼンを得た。前記アセチル化法により水酸基は残存していないことを確認した。また、<sup>1</sup>H-及び<sup>31</sup>P-NMR分析を行い、ヒドロキシ基がアクリロイルオキシ基に変換できたことを確認した。

#### 【0072】合成例11 (アクリロイルオキシ基を有するホスファゼンの合成)

合成例6にて合成した部分的にヒドロキシエチル基を有するホスファゼン82.4g(0.3ユニットモル)及びアクリル酸クロライド29.0g(0.32モル)を使用した他は合成例7と同様の方法により、黄色固体97.0g(収率98%)のアクリロイルオキシ基を有するフェノキシホスファゼンを得た。前記アセチル化法により水酸基は残存していないことを確認した。また、<sup>1</sup>H-及び<sup>31</sup>P-NMR分析を行い、ヒドロキシ基がアクリロイルオキシ基に変換できたことを確認した。

#### 【0073】合成例12 (難燃剤(A)の合成)

攪拌装置、還流冷却器、窒素導入装置、温度計を備えた1L反応器に合成例7で製造したアクリロイルオキシ基を有するホスファゼン50.0g、アゾビスイソブチロニトリル0.5g、THF200mLを加え、均一溶液とした。この溶液を、窒素ガス導入下に70°Cに加熱して3時間重合した。得られた反応液を濃縮し大過剰量のメタノールに投入し、析出した固体を沪取し、60°Cで12時間減圧乾燥し、ホスファゼン単独重合体として淡黄色粉末状ポリマー(難燃剤(A))47.2gを得た。生成物のIRスペクトルは二重結合が消失しており、ホスファゼン系オリゴマー又はポリマーが生成したことを確認した。

#### 【0074】合成例13 (難燃剤(B)の合成)

攪拌装置、還流冷却器、窒素導入装置、温度計を備えた1L反応器に合成例8で製造したメタクリロイルオキシ基を有するホスファゼン10.0g、スチレン40.0g、アゾビスイソブチロニトリル0.5g、THF200mLを加え、均一溶液とした。この溶液を、窒素ガス導入下に70°Cに加熱して3時間重合した。得られた反応液を濃縮し大過剰量のメタノールに投入し、析出し

た固体を沪取し、60°Cで12時間減圧乾燥し、ホスファゼン複合共重合体として淡黄色粉末状ポリマー（難燃剤（B））47.9gを得た。生成物のIRスペクトルは二重結合が消失し、スチレンが共重合成分（構成単位）として反応したホスファゼン系オリゴマー又はポリマーが生成したことを確認した。

#### 【0075】合成例14（難燃剤（C）の合成）

合成例9で製造したメタクリロイルオキシ基を有するホスファゼン10.0gとメタクリル酸メチル40.0gを使用した他は合成例13と同様の方法により、ホスファゼン複合共重合体として黄色固体（難燃剤（C））46.9gを得た。生成物のIRスペクトルは二重結合が消失し、メタクリル酸メチルが共重合成分として反応したホスファゼン系オリゴマー又はポリマーが生成したことを確認した。

#### 【0076】合成例15（難燃剤（D）の合成）

合成例10で製造したアクリロイルオキシ基を有するホスファゼンを使用した他は合成例12と同様の方法により、ホスファゼン単独重合体として黄色固体（難燃剤（D））48.2gを得た。生成物のIRスペクトルは二重結合が消失しており、ホスファゼン系オリゴマー又はポリマーが生成したことを確認した。

#### 【0077】合成例16（難燃剤（E）の合成）

合成例10で製造したアクリロイルオキシ基を有するホスファゼンを使用した他は合成例13と同様の方法により、ホスファゼン複合共重合体として黄色固体（難燃剤（E））48.1gを得た。生成物のIRスペクトルは二重結合が消失し、スチレンが共重合成分として反応したホスファゼン系オリゴマー又はポリマーが生成したことを確認した。

#### 【0078】合成例17（難燃剤（F）の合成）

合成例10で製造したアクリロイルオキシ基を有するホスファゼンを使用した他は合成例14と同様の方法により、ホスファゼン複合共重合体として黄色固体（難燃剤（F））47.6gを得た。生成物のIRスペクトルは二重結合が消失し、メタクリル酸メチルが共重合成分として反応したホスファゼン系オリゴマー又はポリマーが生成したことを確認した。

#### 【0079】合成例18（難燃剤（G）の合成）

合成例11で製造したアクリロイルオキシ基を有するホスファゼンを使用した他は合成例12と同様の方法により、ホスファゼン単独重合体として黄色固体（難燃剤（G））48.8gを得た。生成物のIRスペクトルは二重結合が消失しており、ホスファゼン系オリゴマー又はポリマーが生成したことを確認した。

#### 【0080】合成例19（難燃剤（H）の合成）

合成例11で製造したアクリロイルオキシ基を有するホスファゼンを使用した他は合成例13と同様の方法により、ホスファゼン複合共重合体として黄色固体（難燃剤

（H））48.2gを得た。生成物のIRスペクトルは二重結合が消失し、スチレンが共重合成分として反応したホスファゼン系オリゴマー又はポリマーが生成したことを確認した。

#### 【0081】合成例20（難燃剤（I）の合成）

合成例11で製造したアクリロイルオキシ基を有するホスファゼンを使用した他は合成例14と同様の方法により、ホスファゼン複合共重合体として黄色固体（難燃剤（I））48.8gを得た。生成物のIRスペクトルは二重結合が消失し、メタクリル酸メチルが共重合成分として反応したホスファゼン系オリゴマー又はポリマーが生成したことを確認した。

#### 【0082】合成例21（難燃剤（J）の合成）

攪拌機、温度計及び還流冷却器を備えた1リットル4つ口フラスコにフェノール123.0g(1.3モル)を入れ、THF 500mLを加え均一に溶解する。次に、25°C以下で金属ナトリウム27.6gを投入し、投入終了後1時間かけて61°Cまで昇温、61°C~68°Cで6時間攪拌を続け、ナトリウムフェノラート溶液を調製した。前記反応と並行し、2L 4ツ口フラスコに、58.0g(0.5ユニットモル)のヘキサクロロシクロトリホスファゼン及びオクタクロロシクロテトラホスファゼンの混合物(3量体76%, 4量体24%)をTHF 250mLに溶解し、25°C以下で攪拌した状態で、先に調製した前記ナトリウムフェノラート溶液を滴下した。滴下後、71~73°Cで15時間攪拌反応する。反応終了後、反応混合物を濃縮し、500mLのトルエンに再溶解した後、水洗、5%NaOH水洗浄を3回、5%塩酸水洗浄、5%炭酸水素ナトリウム水洗浄、水洗3回を行い、濃縮乾固して淡黄色の固体（難燃剤（J））109g(収率94%)を得た。残存塩素量(Hy-C1)は0.07%であり、<sup>1</sup>H-及び<sup>31</sup>P-NMR分析から、以下の化合物であることを確認した。  
[N=P(-OPh)<sub>2</sub>]<sub>3,4</sub>

#### 【0083】実施例1

芳香族ポリカーボネート樹脂75重量部(以下、単に「部」と表記する)及びABS樹脂25部からなる樹脂(PC/ABS)100部に、難燃剤(A)10部とポリテトラフルオロエチレン(PTFE)0.5部を添加してミキサーで混合後、25mm 2軸混練機を用いて溶融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。この組成物を射出成形により1/16インチの厚さの試験片を作製し、UL-94の試験法に基づく難燃性の評価とASTMのD-648に準じて熱変形温度の測定を行った。この結果、難燃性はV-0、熱変形温度は117°Cであり、成形時にジューシング、モールドデポジット(MD)の現象は認められなかった。この結果を表1に示す。

#### 【0084】

【表1】

	樹脂 100部	難燃剤 種類	配合量	難燃性	熱変形温度	ジューシング	MD
実施例 1	PC/ABS	A	10	V-O	117	無	無
実施例 2	PC/ABS	B	10	V-O	114	無	無
実施例 3	PC/ABS	C	10	V-O	115	無	無
実施例 4	PC/ABS	D	10	V-O	119	無	無
実施例 5	PC/ABS	E	10	V-O	113	無	無
実施例 6	PC/ABS	F	10	V-O	116	無	無
実施例 7	PC/ABS	G	10	V-O	118	無	無
実施例 8	PC/ABS	H	10	V-O	112	無	無
実施例 9	PC/ABS	I	10	V-O	115	無	無
実施例 10	m-PPE	E	15	V-O	130	無	無
実施例 11	m-PPE	F	15	V-O	132	無	無
実施例 12	m-PPE	H	15	V-O	134	無	無
実施例 13	ABS	E	25	V-O	83	無	無
実施例 14	ABS	F	25	V-O	82	無	無
実施例 15	ABS	H	25	V-O	85	無	無
比較例 1	PC/ABS	J	10	V-O	105	有	有
比較例 2	m-PPE	J	15	V-O	111	有	有
比較例 3	ABS	J	25	V-O	75	有	有

#### 【0085】実施例2～9

難燃剤（A）に代えて、難燃剤（B）～（I）を使用する以外は実施例1と同様に試料作製と評価を行った。この結果を表1に示す。実施例2～9についても、実施例1と同様の結果が得られた。

#### 【0086】比較例1

難燃剤（A）に代えて、難燃剤（J）を使用する以外は、実施例1と同様に試料作製と評価を行った。この結果を表1に示す。比較例1は、成形品の表面に難燃剤が染み出るジューシング現象が認められた。さらに、表面にモールドデポジットが認められた。

#### 【0087】実施例10

変性PPE樹脂100部に、難燃剤（E）15部とPTFE0.5部を添加してミキサーで混合後、25mm2軸混練機を用いて溶融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。この組成物を射出成形により1/16インチの厚さの試験片を作製し、UL-94の試験法に基づく難燃性の評価とASTMのD-648に準じて熱変形温度の測定を行った。この結果、難燃性はV-O、熱変形温度は130°Cであり、成形時にジューシング、モールドデポジットの現象は認められなかった。この結果を表1に示す。

#### 【0088】実施例11及び12

難燃剤（E）に代えて、難燃剤（F）、（H）を使用する以外は、実施例10と同様に試料作製と評価を行った。この結果を表1に示す。実施例11及び12も、成形時にジューシング、モールドデポジットの現象は認められなかった。

#### 【0089】比較例2

難燃剤（E）に代えて、難燃剤（J）を使用する以外は、実施例10と同様に試料作製と評価を行った。この結果を表1に示す。比較例2は、ジューシング、モール

ドデポジット現象が認められた。

#### 【0090】実施例13

ABS樹脂100部に、難燃剤（E）25部とPTFE0.5部とを添加してミキサーで混合後、25mm2軸混練機を用いて溶融混練し、難燃性樹脂組成物を得た。この組成物を射出成形により1/16インチの厚さの試験片を作製し、UL-94の試験法に基づく難燃性の評価とASTMのD-648に準じて熱変形温度の測定を行った。この結果、難燃性はV-O、熱変形温度は83°Cであり、成形時にジューシング、モールドデポジットの現象は認められなかった。この結果を表1に示す。

#### 【0091】実施例14及び15

難燃剤（E）に代えて、難燃剤（F）、難燃剤（H）を使用する以外は、実施例13と同様に試料作製と評価を行った。この結果を表1に示す。実施例14及び15も、成形時にジューシング、モールドデポジットの現象は認められなかった。

#### 【0092】比較例3

難燃剤（E）に代えて、難燃剤（J）を使用し、実施例13と同様に試料作製と評価を行った。この結果を表1に示す。比較例3は、ジューシング、モールドデポジット現象が認められた。

【0093】本発明の難燃剤を用いた実施例1～15は、フェノキシホスファゼン系化合物を用いた比較例1～3と較べ、熱変形温度が上がり、成形時にジューシング、モールドデポジットの現象が認められなかった。本発明の難燃剤を用いた成形品は、いずれも揮散、消失又はブリードアウトを起さず、難燃性にも優れているものである。

#### 【0094】実施例16～18

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック樹脂、難燃剤（E）又は（F）又は（H）、溶融

シリカ（機充填剤）、トリフェニルホスフィン（硬化触媒）、アーチリシドキシプロピルトリメトキシシラン（カップリング剤）及びその他の添加剤であるカルナバワックス、カーボンブラックを表2に示す配合割合（重量部）で配合し、混練温度80～90°C、混練時間10

分の条件でロール混練を行い、実施例16～18の成形材料を作製した。

#### 【0095】

【表2】

		実施例16	実施例17	実施例18	比較例4
組成	クレゾンボラック型Eポキシ樹脂	100	100	100	100
	フェノキシホスファゼン樹脂	53	25	38	53
	難燃剤（E）	37			
	難燃剤（F）		37		
	難燃剤（H）			37	
	難燃剤（J）				37
割合	溶融シリカ	594	594	594	594
	トリフェニルホスフィン	1.5	1.5	1.5	1.5
	カルナバワックス	2.0	2.0	2.0	2.0
	カーボンブラック	1.5	1.5	1.5	1.5
	カップリング剤	3.0	3.0	3.0	3.0
	無機充填剤量（重量%）	75	78	76	75
試験結果	難燃剤量（重量%）	4.7	4.8	4.8	4.7
	難燃性UL-94V	V-0	V-0	V-0	V-0
	難燃性2	0	0	0	30
	熱時硬度	80	81	81	78
	吸水率（72時間、%）	0.03	0.04	0.05	0.26
	接着性（N/m）	355	360	365	350
高温放置特性	高温放置特性（200時間）	0/10	0/10	0/10	0/10
	高温放置特性（400時間）	0/10	0/10	0/10	0/10
	高温放置特性（600時間）	0/10	0/10	0/10	0/10
	高温放置特性（800時間）	0/10	0/10	0/10	0/10

#### 【0096】比較例4

難燃剤（E）に代えて、難燃剤（J）を使用し、実施例16と同様に試料作製と評価を行った。

【0097】実施例16～18及び比較例4で得られた成形材料の特性は、次に示す方法で評価した。

##### (1) 難燃性

厚さ1/16インチの試験片を成形する金型を使用し、トランスファプレスにて180±3°C、6.9±0.17 MPa、90秒の条件で成形材料を成形し、その後180±5°C、5時間後硬化して試験片を作製した。評価はUL-94V試験法に従った。また、試験片10個の燃焼時間の総計（秒）を難燃性2として示す。

##### (2) 熱時硬度

直径100mm、厚さ3mmの円板を成形する金型を使用し、トランスファプレスにて180±3°C、6.9±0.17 MPa、90秒の条件で成形材料を成形し、成形直後の成形品の熱時硬度をショア硬度計（Dタイプ）により求めた。なお、熱時硬度の値は数値が高いほど良いと評価する。

##### (3) 吸水率

JIS-K-6911に準拠した、直径50mm、厚さ3mmの円板を作製し、85°C、85%RHの条件で加温を行い、所定時間後の重量変化から求めた。

##### (4) 接着性

30μmのアルミ箔上に成形材料をトランスファプレスにて180±3°C、6.9±0.17 MPa、90秒の条件で成形し、その後、アルミ箔の90度方向へのピール強度を測定した。

##### (5) 高温放置特性

外形サイズ5×9（mm）で5μmの酸化膜を有するシリコンサブストレート上にライン／スペースが10μmのアルミ配線を形成したテスト素子を使用して、部分銀メッキを施した42アロイのリードフレームに銀ベーストで接続し、サーモソニック型ワイヤボンダにより200°Cで素子のボンディングパッドとインナリードをAu線にて接続した。その後、トランスファ成形により16ピン型DIP（Dual Inline Package）を作製し、得られた試験用ICを200°Cの高温槽に保管し、所定時間毎に取り出して導通試験を行い、不良数を調べた。なお、評価用ICパッケージの成形はトランスファプレスにて180±3°C、6.9±0.17 MPa、90秒の条件で成形材料を成形し、その後180±5°C、5時間後硬化を行った。得られた評価結果を表2に示す。

【0098】本発明の難燃剤を用いた実施例16～18は、フェノキシホスファゼン系化合物を含む比較例4と較べ、熱時硬度が上がり、吸水率が低く、接着強度、高温放置特性が向上している。本発明の難燃剤を成形して得た成形物は、いずれも高温放置特性が良好で、難燃性

にも優れている。

【0099】

【発明の効果】本発明に係る難燃性樹脂組成物によれば、耐湿耐熱性に優れ、成形時にジューシングやモール

ドデポジットを生じにくい。また、本発明に係る難燃剤は、これを適宜添加することにより、難燃性の成形物を得ることができ、特に電子部品として好適である。

---

フロントページの続き

(51) Int.C1.7  
C O 8 L 85/02

識別記号

F I  
C O 8 L 85/02

テ-マ-ド' (参考)

(72) 発明者 西岡 洋一  
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化  
学株式会社徳島研究所内  
(72) 発明者 中野 真司  
徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化  
学株式会社徳島研究所内

F ターム(参考) 4F071 AA02 AA03 AA39 AA68 AF47  
BA01 BB05 BC01 BC03 BC04  
BC05 BC06 BC07  
4J002 AA011 AA021 BQ002 CQ012  
4J027 AH03 CD01  
4J030 CA02 CB42 CB63 CB69 CD11  
CG22